

JP-A 10-180237 laid-opened July 7, 1998

Japanese Patent Application No. H08-348375 – December 26, 1996

Applicant: Hitachi Plant Engineering & Construction Co., Ltd.,

[Title of Invention]

A method of removing organic chlorine compounds

[Abstract]

[Problem]

From polluted sites such as soil, ground water etc. polluted with organic chlorine-type pollutants such as trichloroethylene, dichloroethylene etc., the pollutants are removed without secondary pollution.

[Solving means]

An ammonia-oxidizing bacterium is injected to a polluted site 10 such as soil or ground water polluted with organic chlorine-type pollutants such as trichloroethylene, dichloroethylene etc., thus bringing the ammonia-oxidizing bacterium into contact with the pollutants. The pollutants are thereby oxidatively decomposed. During the process, ammonia i.e. a substrate for multiplication of the ammonia-oxidizing bacterium is allowed to coexist so that the oxidative decomposition of the pollutants can be promoted.

[Claims]

1. A method of removing organic chlorine compounds, which comprises injecting an ammonia-oxidizing bacterium to a

polluted site such as soil or ground water polluted with organic chlorine-type pollutants such as trichloroethylene, dichloroethylene etc. and bringing the ammonia-oxidizing bacterium into contact with the pollutants.

2. A method of removing organic chlorine compounds, which comprises injecting an ammonia-oxidizing bacterium and an aqueous solution of ammonia as a substrate for multiplication of the ammonia-oxidizing bacterium to a polluted site such as soil or ground water polluted with organic chlorine-type pollutants such as trichloroethylene, dichloroethylene etc. and bringing the ammonia-oxidizing bacterium into contact with the pollutants.

3. The method of removing organic chlorine compounds according to claim 1 or 2, wherein the air is supplied to the polluted site when the concentration of dissolved oxygen in the polluted site is not more than 3 mg/L.

4. A method of removing organic chlorine compounds, which comprises injecting an ammonia-oxidizing bacterium and an aqueous solution of ammonia as a substrate for multiplication of the ammonia-oxidizing bacterium to a polluted site such as soil or ground water polluted with organic chlorine-type pollutants such as trichloroethylene, dichloroethylene etc., and bringing the ammonia-oxidizing bacterium into contact with the pollutants in an aerobic atmosphere,

then stopping the injection of the ammonia-oxidizing

bacterium and the aqueous ammonium solution while injecting a nutrition source for a denitrifying bacterium to the polluted site, and bringing ammonia-oxidized products formed by the ammonia-oxidizing bacterium into contact with a denitrifying bacterium in an anaerobic atmosphere.

5. The method of removing organic chlorine compounds according to claim 4, wherein the denitrifying bacterium is a denitrifying bacterium indigenous to the polluted site and/or a denitrifying bacterium injected to the polluted site.

6. A method of removing organic chlorine compounds, which comprises injecting an ammonia-oxidizing bacterium and an aqueous solution of ammonia as a substrate for multiplication of the ammonia-oxidizing bacterium to a polluted site such as soil or ground water polluted with organic chlorine-type pollutants such as trichloroethylene, dichloroethylene etc. and bringing the ammonia-oxidizing bacterium into contact with the pollutants in a slightly aerobic atmosphere of not more than 1.5 mg/L dissolved oxygen.

7. A method of removing organic chlorine compounds, which comprises injecting at least one of an ammonia-oxidizing bacterium, an aqueous solution of ammonia as a substrate for multiplication of the ammonia-oxidizing bacterium, trivalent or divalent iron ions and an iron-oxidizing bacterium to a polluted site such as soil or ground water polluted with organic chlorine-type pollutants such as trichloroethylene,

dichloroethylene etc. and bringing at least one of the ammonia-oxidizing bacterium, the injected trivalent iron ions, and the trivalent iron ions formed by oxidization with the iron-oxidizing bacterium into contact with the pollutants in a slightly aerobic atmosphere of not more than 1.5 mg/L dissolved oxygen.

[Detailed Description of the Invention]

The invention relates to a method of removing organic chlorine compounds and in particular to a method of removing organic chlorine compounds which comprises removing pollutants from polluted sites such as soil, ground water etc. polluted with pollutants such as trichloroethylene and dichloroethylene.

[Prior Art]

Heretofore, methane-oxidizing bacteria, phenol-oxidizing bacteria, or toluene-oxidizing bacteria have been examined to remove pollutants from the soil or ground water polluted with pollutants such as trichloroethylene and dichloroethylene by use of the decomposing activity of the bacteria.

For permitting the decomposing bacteria to express their decomposition activity for oxidatively decomposing the pollutants, it is necessary that gas or liquid containing methane or phenol, a nitrogen source, a phosphorus source and oxygen is injected to the soil in a polluted site, whereby the

decomposing bacteria artificially injected, or the decomposing bacteria indigenous to the soil or ground water in the polluted site, are multiplied to induce their decomposing enzyme.

[Problem to Be Solved by the Invention]

In the case of the methane-oxidizing bacteria, however, there is the problem that blowing of methane i.e. a combustible gas into the ground is dangerous, while the methane leaked into the atmosphere is one cause for global warming. On the other hand, in the case of the phenol-oxidizing bacteria or toluene-oxidizing bacteria, there is the problem that because phenol or toluene is injected into the ground, standard levels for drinking water cannot be satisfied owing to their presence even in a trace amount.

The invention was made in view of the foregoing, and the object of the invention is to provide a method of removing organic chlorine compounds which comprises removing pollutants from polluted sites such as soil, ground water etc. polluted with organic chlorine-type pollutants such as trichloroethylene and dichloroethylene.

[Means to Solve the Problem]

To solve the object described above, the invention comprises injecting an ammonia-oxidizing bacterium to a polluted site such as soil or ground water polluted with organic chlorine-type pollutants such as trichloroethylene,

dichloroethylene etc. and bringing the ammonia-oxidizing bacterium into contact with the pollutants.

To solve the object described above, the invention comprises injecting an ammonia-oxidizing bacterium and an aqueous solution of ammonia as a substrate for multiplication of the ammonia-oxidizing bacterium to a polluted site such as soil or ground water polluted with organic chlorine-type pollutants such as trichloroethylene, dichloroethylene etc. and bringing the ammonia-oxidizing bacterium into contact with the pollutants.

To solve the object described above, the invention comprises injecting an ammonia-oxidizing bacterium and an aqueous solution of ammonia as a substrate for multiplication of the ammonia-oxidizing bacterium to a polluted site such as soil or ground water polluted with organic chlorine-type pollutants such as trichloroethylene, dichloroethylene etc., and bringing the ammonia-oxidizing bacterium into contact with the pollutants in an aerobic atmosphere, then stopping the injection of the ammonia-oxidizing bacterium and the aqueous ammonium solution while injecting a nutrition source for a denitrifying bacterium to the polluted site, and bringing ammonia-oxidized products formed by the ammonia-oxidizing bacterium into contact with the denitrifying bacterium in an anaerobic atmosphere.

To solve the object described above, the invention

comprises injecting an ammonia-oxidizing bacterium and an aqueous solution of ammonia as a substrate for multiplication of the ammonia-oxidizing bacterium to a polluted site such as soil or ground water polluted with organic chlorine-type pollutants such as trichloroethylene, dichloroethylene etc. and bringing the ammonia-oxidizing bacterium into contact with the pollutants in a slightly aerobic atmosphere of not more than 1.5 mg/L dissolved oxygen.

To solve the object described above, the invention comprises injecting at least one of an ammonia-oxidizing bacterium, an aqueous solution of ammonia as a substrate for multiplication of the ammonia-oxidizing bacterium, trivalent or divalent iron ions and an iron-oxidizing bacterium to a polluted site such as soil or ground water polluted with organic chlorine-type pollutants such as trichloroethylene, dichloroethylene etc. and bringing at least one of the ammonia-oxidizing bacterium, the injected trivalent iron ions, and the trivalent iron ions formed by oxidization with the iron-oxidizing bacterium into contact with the pollutants in a slightly aerobic atmosphere of not more than 1.5 mg/L dissolved oxygen.

The inventors directed their attention to the fact that the oxidizing enzyme (ammonia monoxidase) of the ammonia-oxidizing bacteria is an enzyme having relatively low substrate specificity and thus having the property of oxidatively

decomposing organic chlorine compounds such as trichloroethylene and dichloroethylene, and thus this enzyme was adopted to remove pollutants in polluted sites such as soil or ground water polluted with pollutants.

According to the invention in claim 1, an ammonia-oxidizing bacterium is injected to a polluted site such as soil or ground water polluted with organic chlorine-type pollutants such as trichloroethylene, dichloroethylene etc. and the ammonia-oxidizing bacterium is brought into contact with the pollutants. The ammonia-oxidizing bacterium thereby oxidatively decomposes the pollutants. The ammonia-oxidizing bacterium oxidatively decomposes the pollutants even in the absence of a growth substrate, but according to the invention in claim 2, the ammonia-oxidizing bacterium and an aqueous solution of ammonia as the growth substrate are injected to a polluted site, and the ammonia-oxidizing bacterium is brought into contact with the pollutants, whereby the rate of decomposition can be significantly increased.

According to the invention in claim 4, the pollutants are oxidatively decomposed by the ammonia-oxidizing bacterium, and then the injection of the ammonia-oxidizing bacterium and the aqueous ammonium solution is stopped while a nutrition source for a denitrifying bacterium is injected to the polluted site, and ammonia-oxidized products formed by the ammonia-oxidizing bacterium are brought into contact with a

denitrifying bacterium in an anaerobic atmosphere. Nitrite-form nitrogen and nitrate-form nitrogen as the oxidized products formed by injection of the aqueous solution of ammonia as a substrate for multiplication of the ammonia-oxidizing bacterium are thereby anaerobically denitrified and removed by the denitrifying bacterium.

According to the invention in claim 6, the ammonia-oxidizing bacterium is brought into contact with the pollutants under slightly aerobic conditions of not more than 1.5 mg/L dissolved oxygen in the polluted site in oxidatively decomposing the pollutants by the ammonia-oxidizing bacterium, so that the oxidized products of the injected ammonia are removed from the polluted site as a nitrogen gas or a nitrous oxide gas without forming nitrite-form nitrogen and nitrate-form nitrogen.

According to the invention in claim 7, at least one of an ammonia-oxidizing bacterium, an aqueous ammonia solution, trivalent or divalent iron ions and an iron-oxidizing bacterium is injected to a polluted site, and at least one of the ammonia-oxidizing bacterium, the injected trivalent iron ions and the trivalent iron ions formed by oxidization with the iron-oxidizing bacterium is brought into contact with the pollutants under slightly aerobic conditions of not more than 1.5 mg/L dissolved oxygen, so that the oxidized products of the injected ammonia are removed from the polluted site as a

nitrogen gas or a nitrous oxide gas without forming nitrite-form nitrogen and nitrate-form nitrogen, and simultaneously hydroxylamine formed as an oxidized product of ammonia under the slightly aerobic conditions is aerobically denitrified and removed by the trivalent iron ions.

[Mode for Carrying Out the Invention]

A preferable mode for carrying out the method of removing organic chlorine compounds according to the invention is described in detail by reference to the drawings. Fig. 1 shows one example of removing pollutants from a polluted site polluted with trichloroethylene (abbreviated hereinafter into TCE) by use of those facilities for removal to which the method of removing organic chlorine compounds according to the invention was applied.

As shown in Fig. 1, a pipe is installed in the soil and ground water in a polluted site 10 polluted with TCE, to form an injecting well 14 in the ground in the polluted site 10 located upstream of a ground-water vein 12. Then, a suspension of ammonia-oxidizing bacteria cultured in a ammonia-oxidizing bacterium-culturing bath 16 installed on the ground is supplied via an injecting tube 18 to the injecting well 14. The suspension of the ammonia-oxidizing bacteria thus supplied is injected to the polluted site 10 by an injecting pump 20 arranged in a connecting part between the injecting tube 18 and the injecting well 14. The amount of the suspension of

ammonia-oxidizing bacteria injected is regulated by the injection-regulating valve 22. The culture bath 16 makes use of the so-called membrane separation-type continuous culture reactor for separating the bacteria from the culture medium by an UF membrane, and the concentration of ammonia and the concentration of nitrite in the microbial suspension are regulated by the reactor.

The injecting tube 18 is connected via an adding pipe 24 to an ammonia-storing bath 26 and a methanol-storing bath 28. The outlets of the ammonia-storing bath 26 and methanol-storing bath 28 are provided with addition-regulating valves 30 and 32 respectively. Through these valves, an aqueous solution of ammonia as the substrate for multiplication of ammonia-oxidizing bacteria is supplied from the ammonia-storing bath 26 to the polluted site 10 while the organic matter such as methanol which is a nutrition source (electron donor) for denitrifying bacteria described below is supplied from the methanol-storing bath 28 to the polluted site 10.

Compressor 36 is connected via an air pipe 34 to the injecting well 14, and when an aerobic atmosphere is necessary in the polluted site 10, the air is supplied via the injecting well 14 to the polluted site 10. On the other hand, the polluted site 10 located downstream of the ground-water vein 12 is provided with a suction well 38. A suction pump 40 is installed

on the ground above the suction well 38, while the suction well 38 is provided inside with a DO (dissolved oxygen) sensor not shown, and the DO sensor is connected to a DO monitor 42. By this constitution, the concentration of dissolved oxygen in ground water in the soil, drawn and raised via the suction well 38 from the polluted site 10, is detected and the aerobic conditions or anaerobic conditions in the polluted site 10 are monitored. The ground water drawn and raised via the suction well 38 is returned again to the polluted site 10 via a connecting tube 44 for connecting the suction well 38 to the injecting well 14.

A monitoring well 46 having a suction pump 45 is installed in the ground-water vein 12 located downstream from the polluted site 10, to monitor whether or not TCE is leaked from the polluted site 10 to the ground-water vein 12. Hereinafter, the invented method of removing organic chlorine compounds by use of the facilities thus constituted for removing organic chlorine compounds is described.

A suspension of ammonia-oxidizing bacteria and an aqueous solution of ammonia as the substrate for multiplication of the ammonia-oxidizing bacteria are injected via the injecting well 14 into the polluted site 10. Simultaneously with this injection, ground water in the polluted site 10 is drawn through the suction well 38 in order to monitor the concentration of dissolved oxygen in the polluted site 10. If

the monitored concentration of dissolved oxygen is not more than 3 mg/l, the air is blown by the compressor 36 into the aqueous ammonia solution flowing through the injecting well 14. The ammonia-oxidizing bacteria are thereby brought into contact with TCE under atmospheric conditions suitable for oxidative decomposition of TCE, thus efficiently decomposing TCE oxidatively.

Line A in Fig. 2 shows the examination result of the efficiency of decomposition of TCE by the ammonia-oxidizing bacteria in the presence or absence of ammonia. The initial TCE concentration in the aqueous solution was 0.37 mg/l. First, the ammonia-oxidizing bacteria were brought into contact with TCE in the absence of ammonia, and 200 minutes later, 140 mg/L ammonium sulfate $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was added as an ammonia source. As can be seen from line A in Fig. 2, the ammonia-oxidizing bacteria could oxidatively decompose the pollutants in the absence of ammonia, but once ammonia as the growth substrate was added, the concentration of TCE was significantly reduced. Accordingly, the rate of decomposition of TCE can be significantly increased by injecting both the ammonia-oxidizing bacteria and ammonia to the polluted site. For example, when the polluted site has been polluted with TCE at the average concentration of 3 mg/L, the concentration of TCE can be reduced by the above operation to the intended concentration of not more than 0.03 mg/L.

When ammonia is injected to the polluted site for increasing the rate of decomposition of TCE, ammonia-oxidized products such as nitrite-form nitrogen ($\text{NO}_2\text{-N}$), nitrate-form nitrogen ($\text{NO}_3\text{-N}$), hydroxylamine (NH_2OH) and nitrous oxide (N_2O) are formed. The amounts of these formed oxidized products are varied depending on the concentration of dissolved oxygen during their formation, and in an aerobic atmosphere, nitrite-form nitrogen and nitrate-form nitrogen are mainly formed. On the other hand, hydroxylamine and nitrous oxide are mainly formed in a slightly aerobic atmosphere at a concentration of not more than 1.5 mg/L dissolved oxygen.

Line B in Fig. 2 shows nitrite-form nitrogen formed by the ammonia-oxidizing bacteria upon injection of ammonia. As can be seen from Fig. 2, nitrite-form nitrogen is formed upon addition of ammonium sulfate as the ammonia source. From these results, the inventors propose two methods in which the pollutants can be oxidatively decomposed while their decomposed products do not remain in the polluted site. In the first method, a suspension of ammonia-oxidizing bacteria and an aqueous ammonia solution are injected to a polluted site to decompose TCE, and then the injection of the suspension of ammonia-oxidizing bacteria and the aqueous ammonia solution is stopped, while if the air is supplied by the compressor, the supply of the air is stopped. By this procedure, the ammonia-oxidizing bacteria injected to the polluted site begin

to perish. Further, the enzyme in the ammonia-oxidizing bacteria is inhibited upon oxidative decomposition of TCE during which some bacteria perish. Then, the oxidized products i.e. nitrite-form nitrogen and nitrate-form nitrogen are denitrified and converted into a nitrogen gas by the function of denitrifying bacteria utilizing the dead bacteria, or methanol injected to the polluted site, or the organic matter such as sulfur element etc. as nutrition sources (electron donors). That is, in an anaerobic (i.e. oxygen-deficient) atmosphere, the denitrifying bacteria initiate respiration utilizing nitrite-form nitrogen or nitrate-form nitrogen thereby denitrifying nitrite-form nitrogen and nitrate-form nitrogen into nitrogen gas. If the concentration of dissolved oxygen in ground water drawn through the suction well 38 is not reduced to 0.5 mg/L or less, methanol and a sulfur element may be added because in such a case the organic matter derived from the bacteria is considered deficient relative to oxygen remaining in the polluted site. The denitrifying bacteria may be either denitrifying bacteria indigenous to the polluted site or denitrifying bacteria injected via the injecting well 14.

TCE can thereby be removed from the polluted site without causing secondary pollution. The second method is a method wherein ammonia-oxidizing bacteria are brought into contact with TCE in a slightly aerobic atmosphere with dissolved oxygen at a concentration of not more than 1.5 mg/L, preferably not

more than 0.5 mg/L in the polluted site. Here, the slightly aerobic atmosphere refers to the atmosphere where oxygen is present at a concentration of not more than 1.5 mg/L, preferably not more than 0.5 mg/L in the polluted site 10.

According to the second method, the ammonia-oxidizing bacteria are brought into contact with TCE in the presence of ammonia as the growth substrate in the slightly aerobic atmosphere, whereby TCE is oxidatively decomposed. On the other hand, ammonia is oxidized into nitrous oxide or nitrogen monoxide and released in the form of gas from the polluted site to the atmosphere. In this process, if at least one of trivalent or divalent iron ions and an iron-oxidizing bacterium is injected to the polluted site 10, hydroxylamine formed by oxidation of ammonia is converted into a nitrogen gas by aerobic denitrification with trivalent iron ions. The hydroxylamine is thereby released as a nitrogen gas from the polluted site to the atmosphere. In the second method, the concentration of TCE can also be reduced to the intended concentration of not more than 0.03 mg/L when the polluted site has been polluted with TCE at the average concentration of 3 mg/L.

Which the first or second method is to be used is determined as follows: If the initial concentration of dissolved oxygen in the polluted site 10 is not more than 1.5 mg/L, it is preferable to use the second method in which the concentration of dissolved oxygen in the polluted site can be

utilized. On the other hand, if the concentration of dissolved oxygen in the polluted site 10 is in the range of 1.5 to 3 mg/L, it is preferable to use the first method because it is easier to increase the concentration of dissolved oxygen in the polluted site 10.

In the embodiments of the invention described above, the polluted site has been polluted with TCE, but the invention can also be applied to pollution with any other organic chlorine compounds such as dichloroethylene etc.

[Effect of the Invention]

According to the present method of removing organic chlorine compounds, an ammonia-oxidizing bacterium is injected to a polluted site such as soil or ground water polluted with organic chlorine-type pollutants such as trichloroethylene, dichloroethylene etc., thus bringing the ammonia-oxidizing bacterium into contact with the pollutants so that the pollutants can be oxidatively decomposed as described above.

In this oxidative decomposition, an aqueous ammonia solution as a growth substrate, along with the ammonia-oxidizing bacterium, can be injected to the polluted site to promote the oxidative decomposition of the pollutants. Further, the formed ammonia-oxidized products such as nitrite-form nitrogen etc. can also be removed by injecting the aqueous ammonia solution, so that the polluted site does

not undergo secondary pollution. Further, because use of a combustible gas or toxin such as in the conventional methods is not necessary, it is not necessary to worry about safety or hygiene.

[Brief Description of the Drawings]

[Fig. 1] Fig. 1 shows removal of pollutants from the soil by means of those facilities to which the method of removing organic chlorine compounds according to the invention was applied.

[Fig. 2] Fig. 2 shows the efficiency of decomposition of TCE by the ammonia-oxidizing bacterium in the presence or absence of ammonia, as well as the amount of nitrite-form nitrogen formed.

[Description of the Symbols]

- 10 ... polluted site
- 12 ... ground-water vein
- 14 ... injecting well
- 16 ... culture bath
- 18 ... injecting tube
- 26 ... ammonia-storing bath
- 28 ... methanol-storing bath
- 36 ... compressor
- 38 ... suction well
- 42 ... DO monitor

Fig. 1

Fig. 2

In the absence of NH₄

TEC concentration

NO₂-N concentration

Time (min.)

In the presence of NH₄

特開平10-180237

(43)公開日 平成10年(1998)7月7日

(51)Int.CI.

B 0 9 C 1/10
A 6 2 D 3/00
C 0 2 F 1/10
3/34

識別記号

Z A B

F I

B 0 9 B 3/00
A 6 2 D 3/00
C 0 2 F 1/10
3/34E
Z A B
Z
Z

審査請求 未請求 請求項の数7 ○L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平8-348375

(22)出願日

平成8年(1996)12月26日

(71)出願人

000005452
日立プラント建設株式会社

東京都千代田区内神田1丁目1番14号

(72)発明者

能登一彦
東京都千代田区内神田1丁目1番14号 日立
プラント建設株式会社内

(72)発明者

角野立夫
東京都千代田区内神田1丁目1番14号 日立
プラント建設株式会社内

(72)発明者

橋本信子
東京都千代田区内神田1丁目1番14号 日立
プラント建設株式会社内

(74)代理人

弁理士 松浦憲三

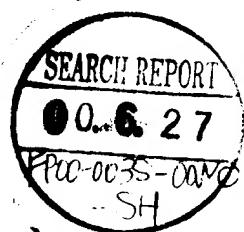
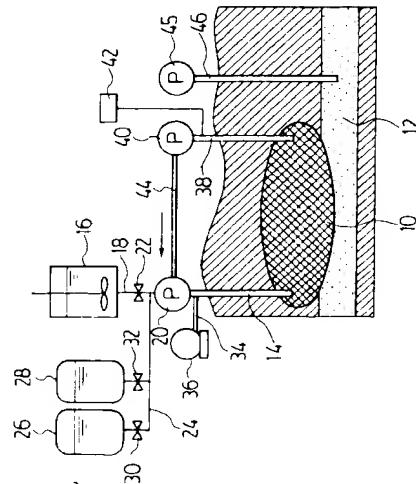
最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機塩素化合物の除去方法

(57)【要約】

【課題】トリクロロエチレン又はジクロロエチレン等の有機塩素系の汚染物質で汚染された土壤又は地下水等の汚染部位から二次的な汚染をすることなく汚染物質を除去する。

【解決手段】トリクロロエチレン又はジクロロエチレン等の有機塩素系の汚染物質で汚染された土壤又は地下水等の汚染部位10にアンモニア酸化細菌を注入し、汚染物質とアンモニア酸化細菌とを接触させるようにした。これにより、汚染物質を酸化分解する。この時、アンモニア酸化細菌の増殖基質であるアンモニアを共存させるようにしたので、汚染物質の酸化分解を促進することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】トリクロロエチレン、ジクロロエチレン等の有機塩素系の汚染物質で汚染された土壤又は地下水等の汚染部位にアンモニア酸化細菌を注入し、前記汚染物質と前記アンモニア酸化細菌とを接触させることを特徴とする有機塩素化合物の除去方法。

【請求項2】トリクロロエチレン、ジクロロエチレン等の有機塩素系の汚染物質で汚染された土壤又は地下水等の汚染部位に、アンモニア酸化細菌及びそのアンモニア酸化細菌の増殖基質であるアンモニア水溶液を注入し、前記汚染物質と前記アンモニア酸化細菌とを接触させることを特徴とする有機塩素化合物の除去方法。

【請求項3】前記汚染部位の溶存酸素濃度が3mg/l以下の場合には、前記汚染部位にエアを供給することを特徴とする請求項1又は2の有機塩素化合物の除去方法。

【請求項4】トリクロロエチレン又はジクロロエチレン等の有機塩素系の汚染物質で汚染された土壤又は地下水等の汚染部位に、アンモニア酸化細菌及びそのアンモニア酸化細菌の増殖基質であるアンモニア水溶液を注入し、前記汚染物質と前記アンモニア酸化細菌とを好気性雰囲気下で接触させ、
次に、前記アンモニア酸化細菌及び前記アンモニア水溶液の注入を停止すると共に、前記汚染部位に脱窒細菌の栄養源を注入し、アンモニア酸化細菌により生成されたアンモニア酸化生成物と脱窒細菌とを嫌気性雰囲気下で接触させることを特徴とする有機塩素化合物の除去方法。

【請求項5】前記脱窒細菌は、前記汚染部位に土着する脱窒細菌又は汚染部位に注入した脱窒細菌のうちの少なくとも何れかであることを特徴とする請求項4の有機塩素化合物の除去方法。

【請求項6】トリクロロエチレン又はジクロロエチレン等の有機塩素系の汚染物質で汚染された土壤又は地下水等の汚染部位に、アンモニア酸化細菌及びそのアンモニア酸化細菌の増殖基質であるアンモニア水溶液を注入し、前記汚染物質と前記アンモニア酸化細菌とを溶存酸素濃度1.5mg/l以下の微妙気性雰囲気下で接触させることを特徴とする有機塩素化合物の除去方法。

【請求項7】トリクロロエチレン又はジクロロエチレン等の有機塩素系の汚染物質で汚染された土壤又は地下水等の汚染部位に、アンモニア酸化細菌、アンモニア酸化細菌の増殖基質であるアンモニア水溶液、3価の鉄イオン又は2価の鉄イオンと鉄酸化細菌の少なくとも何れかを注入し、前記汚染物質と前記アンモニア酸化細菌、注入した3価の鉄イオン及び鉄酸化細菌により酸化されて生じた3価の鉄イオンのうちの少なくとも何れかとを、溶存酸素濃度1.5mg/l以下の微妙気性雰囲気下で接触させることを特徴とする有機塩素化合物の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、有機塩素化合物の除去方法に係り、特に、トリクロロエチレン又はジクロロエチレンの汚染物質で汚染された土壤又は地下水等の汚染部位から汚染物質を除去する有機塩素化合物の除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、トリクロロエチレンやジクロロエチレンの汚染物質で汚染された土壤又は地下水から、微生物の分解活性を利用して汚染物質を除去するには、メタン酸化細菌、フェノール酸化細菌又はトルエン酸化細菌を利用することが検討されてきた。

【0003】これら汚染物質を酸化分解する分解菌の分解活性を発現するためには、メタン又はフェノール、窒素源、りん源、及び酸素を含む気体又は液体を汚染部位の地中に注入し、人為的に注入したこれらの分解菌、或いは汚染部位の土壤中又は地下水中に土着的に存在する分解菌を増殖させ、分解酵素を誘導させる必要があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、メタン酸化細菌の場合、可燃性ガスであるメタンを地中に吹き込むことは危険であると共に、大気中に漏出するメタンは地球の温暖化の一因になるという欠点がある。一方、フェノール酸化細菌又はトルエン酸化細菌の場合、フェノール又はトルエンを地中に注入するので、極微量の残存があっても飲料水の飲適基準値を満たせなくなるという欠点がある。

【0005】本発明のこのような事情に鑑みてなされたもので、トリクロロエチレン又はジクロロエチレン等の有機塩素系の汚染物質で汚染された土壤又は地下水等の汚染部位から汚染物質を除去する有機塩素化合物の除去方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は前記目的を解決するために、トリクロロエチレン、ジクロロエチレン等の有機塩素系の汚染物質で汚染された土壤又は地下水等の汚染部位にアンモニア酸化細菌を注入し、前記汚染物質と前記アンモニア酸化細菌とを接触させることを特徴とする。

【0007】また、本発明は前記目的を解決するために、トリクロロエチレン、ジクロロエチレン等の有機塩素系の汚染物質で汚染された土壤又は地下水等の汚染部位に、アンモニア酸化細菌及びそのアンモニア酸化細菌の増殖基質であるアンモニア水溶液を注入し、前記汚染物質と前記アンモニア酸化細菌とを接触させることを特徴とする。

【0008】また、本発明は前記目的を解決するために、トリクロロエチレン又はジクロロエチレン等の有機塩素系の汚染物質で汚染された土壤又は地下水等の汚染

部位に、アンモニア酸化細菌及びそのアンモニア酸化細菌の増殖基質であるアンモニア水溶液を注入し、前記汚染物質と前記アンモニア酸化細菌とを好気性雰囲気下で接触させ、次に、前記アンモニア酸化細菌及び前記アンモニア水溶液の注入を停止すると共に、前記汚染部位に脱窒細菌の栄養源を注入し、アンモニア酸化細菌により生成されるアンモニア酸化生成物と前記脱窒細菌とを嫌気性雰囲気下で接触させることを特徴とする。

【0009】また、本発明は前記目的を解決するためには、トリクロロエチレン又はジクロロエチレン等の有機塩素系の汚染物質で汚染された土壤又は地下水等の汚染部位に、アンモニア酸化細菌及びそのアンモニア酸化細菌の増殖基質であるアンモニア水溶液を注入し、前記汚染物質と前記アンモニア酸化細菌とを溶存酸素濃度1.5mg/1以下の微好気性雰囲気下で接触させることを特徴とする。

【0010】また、本発明は前記目的を解決するためには、トリクロロエチレン又はジクロロエチレン等の有機塩素系の汚染物質で汚染された土壤又は地下水等の汚染部位に、アンモニア酸化細菌、アンモニア酸化細菌の増殖基質であるアンモニア水溶液、3価の鉄イオン又は2価の鉄イオンと鉄酸化細菌の少なくとも何れかを注入し、前記汚染物質と前記アンモニア酸化細菌、注入した3価の鉄イオン及び鉄酸化細菌により酸化されて生じた3価の鉄イオンのうちの少なくとも何れかとを、溶存酸素濃度1.5mg/1以下の微好気性雰囲気下で接触させることを特徴とする。

【0011】本発明は、アンモニア酸化細菌の酸化酵素(アンモニアモノオキシゲナーゼ)が、基質特異性の比較的低い酵素であり、トリクロロエチレン又はジクロロエチレン等の有機塩素化合物を酸化分解する性質に着目し、汚染物質で汚染された土壤又は地下水等の汚染部位の場所で汚染物質を除去できるようにしたものである。

【0012】請求項1の発明によれば、トリクロロエチレン又はジクロロエチレン等の有機塩素系の汚染物質で汚染された土壤又は地下水等の汚染部位にアンモニア酸化細菌を注入し、汚染物質とアンモニア酸化細菌とを接触させるようにした。これにより、アンモニア酸化細菌が汚染物質を酸化分解する。アンモニア酸化細菌は増殖基質がなくても汚染物質を酸化分解するが、請求項2の発明によれば、アンモニア酸化細菌と増殖基質であるアンモニア水溶液とを汚染部位に注入し、アンモニア酸化細菌と汚染物質を接触させることにより、分解速度を著しく大きくすることができる。

【0013】請求項4の発明によれば、アンモニア酸化細菌で汚染物質を酸化分解した後、アンモニア酸化細菌及びアンモニア水溶液の注入を停止すると共に、前記汚染部位に脱窒細菌の栄養源を注入し、アンモニア酸化細菌により生成されたアンモニア酸化生成物と脱窒細菌とを嫌気性雰囲気下で接触させるようにした。これによ

り、アンモニア酸化細菌の増殖基質であるアンモニア水溶液を注入することにより生成される酸化生成物である亜硝酸態窒素や硝酸態窒素が脱窒細菌で嫌気脱窒されて除去される。

【0014】請求項6の発明によれば、アンモニア酸化細菌による汚染物質の酸化分解において、前記汚染部位が溶存酸素濃度1.5mg/1以下の微好気性状態下で汚染物質とアンモニア酸化細菌とを接触させるようにしたので、注入したアンモニアの酸化生成物は亜硝酸態窒素や硝酸態窒素を経ることなく窒素ガス或いは亜酸化窒素ガスとして汚染部位から除去される。

【0015】請求項7の発明によれば、汚染部位に、アンモニア酸化細菌、アンモニア水溶液、3価の鉄イオン又は2価の鉄イオンと鉄酸化細菌のうちの少なくとも何れかを注入し、汚染物質とアンモニア酸化細菌、注入した3価の鉄イオン、又は鉄酸化細菌により酸化されて生じた3価の鉄イオンのうちの何れかとを、溶存酸素濃度1.5mg/1以下の微好気性状態下で接触させるようにしたので、注入したアンモニアの酸化生成物は亜硝酸態窒素や硝酸態窒素を経ることなく窒素ガス或いは亜酸化窒素ガスとして汚染部位から除去されると共に、微好気性雰囲気下でのアンモニアの酸化生成物として生成されるヒドロキシルアミンも3価の鉄イオンにより好気脱窒されて除去される。

【0016】

【発明の実施の形態】以下添付図面に従って本発明に係る有機塩素化合物の除去方法の好ましい実施の形態について詳説する。図1は、本発明の有機塩素化合物の除去方法を適用する除去装置を使用してトリクロロエチレン(以下、TCEと称す)で汚染された汚染部位から汚染物質を除去する一例である。

【0017】図1に示すように、TCEで汚染された土壤及び地下水の汚染部位10に対して地下脈12の上流側に位置する汚染部位10に地上からパイプを配設して注入用井戸14を形成する。そして、地上に設置したアンモニア酸化細菌の培養槽16で培養したアンモニア酸化細菌懸濁液を、注入管18を介して注入用井戸14に供給する。供給されたアンモニア酸化細菌懸濁液は、注入管18と注入用井戸14の接続部に設けられた注入ポンプ20により汚染部位10に注入される。アンモニア酸化細菌懸濁液の注入量は、注入量調整バルブ22により調整される。培養槽16は、菌体と培養のための培地とを、UF膜で分離する、所謂、膜分離型の連続培養リアクターを用い、これにより菌体懸濁液中のアンモニア濃度と亜硝酸濃度を制御する。

【0018】注入管18には、添加配管24によりアンモニア貯留槽26及びメタノール貯留槽28に接続される。アンモニア貯留槽26及びメタノール貯留槽28の排出口には、それぞれ添加調整バルブ30、32が設けられる。これにより、アンモニア貯留槽26からはアン

モニア酸化細菌の増殖基質であるアンモニア水溶液が汚染部位10に供給され、メタノール貯留槽28からは後記する脱窒細菌の栄養源（電子供与体）であるメタノール等の有機物が汚染部位10に供給される。

【0019】注入用井戸14には、エア配管34を介してコンプレッサ36が接続され、汚染部位10に好気性雰囲気を必要とする場合には、注入用井戸14を介して汚染部位10にエアが供給される。一方、前記地下水脈12の下流側に位置する汚染部位10には、吸引用井戸38が設けられる。吸引用井戸38の地上位置には吸上ポンプ40が設けられると共に、吸引用井戸38内には図示しないDO（溶存酸素）センサが配設され、DOセンサがDOモニタ42に接続される。これにより、汚染部位10から吸引用井戸38を介して吸い上げられた土壤中の地下水の溶存酸素濃度が検出され、汚染部位10の好気性状態或いは嫌気性状態がモニタされる。吸引用井戸38を介して吸い上げられた地下水は、吸引用井戸38と注入用井戸14を繋ぐ連通管44を介して再び汚染部位10に戻される。

【0020】また、汚染部位10に対して下流側に位置する地下水脈12中にも吸上ポンプ45を備えたモニタリング用井戸46が配設され、TCEが汚染部位10から地下水脈12中に漏出しているか否かがモニタリングされる。次に、上記の如く構成された有機塩素化合物の除去装置を用いて本発明の有機塩素化合物の除去方法について説明する。

【0021】アンモニア酸化細菌懸濁液とアンモニア酸化細菌の増殖基質であるアンモニア水溶液を注入用井戸14を介して汚染部位10に注入する。この注入操作と並行して吸引用井戸38から汚染部位10の地下水が汲み上げられ、汚染部位10の溶存酸素濃度がモニタリングされる。モニタリングされた溶存酸素濃度が3mg/l以下の場合には、コンプレッサ36からエアが注入用井戸14中を流れるアンモニア水溶液中に吹き込まれる。これにより、アンモニア酸化細菌は、TCE酸化分解の適切な雰囲気条件下においてTCEに接触し、TCEを効率的に酸化分解する。

【0022】図2の線Aは、アンモニアの有無におけるアンモニア酸化細菌のTCE分解効率を調べた結果である。TCE水溶液の初期濃度を0.37mg/lとした。最初、アンモニアが存在しない状態でアンモニア酸化細菌とTCEとを接触させ、200分経過後にアンモニア源として硫安(NH₄)₂SO₄を140mg/l添加した。図2の線Aから分かるように、アンモニア酸化細菌はアンモニアがなくても汚染物質を酸化分解することができるが、増殖基質であるアンモニアが添加されてからはTCE濃度が顕著に低減された。従って、アンモニア酸化細菌にアンモニアを共存させて汚染部位に注入することによりTCEの分解速度を著しく大きくすることができる。例えば、汚染部位が平均して3mg/l

濃度のTCEに汚染された場合、上記操作を行うことによりTCE濃度を目標濃度である0.03mg/l以下まで低減することができる。

【0023】ところで、TCEの分解速度を大きくするために汚染部位にアンモニアを注入すると、アンモニアの酸化生成物である亜硝酸態窒素(NO₂-N)、硝酸態窒素(NO₃-N)、ヒドロキシルアミン(NH₂OH)、亜酸化窒素(N₂O)等が生成される。生成される酸化生成物は、生成される際の溶存酸素濃度により相違し、好気性雰囲気下では主として亜硝酸態窒素と硝酸態窒素が生成される。また、溶存酸素濃度が1.5mg/l以下の微好気性雰囲気下では、主としてヒドロキシルアミンや亜酸化窒素が生成される。

【0024】図2の線Bは、アンモニアの注入によりアンモニア酸化細菌で生成される亜硝酸態窒素を示したものである。図2の線Bから分かるように、アンモニア源である硫安を添加した時点から亜硝酸態窒素が生成されている。このことから、本発明者等は、汚染物質を酸化分解でき、且つこれらの酸化生成物が汚染部位中に残存しないための2つの方法を提案する第1の方法は、アンモニア酸化細菌懸濁液、アンモニア水溶液を汚染部位に注入してTCEを分解した後、アンモニア酸化細菌懸濁液とアンモニア水溶液の注入を停止すると共に、コンプレッサからエアを供給している場合にはエアの供給を停止する。これにより、汚染部位に注入したアンモニア酸化細菌は死滅し始める。また、アンモニア酸化細菌はTCEの酸化分解を行った際に酵素が阻害を受け、一部はその時に死滅する。そして、死滅した菌体、或いは汚染部位に注入したメタノール、元素態硫黄等の有機物を栄養源（電子供与体）として脱窒細菌の働きにより酸化生成物である亜硝酸態窒素や硝酸態窒素を脱窒して窒素ガスに変換する。即ち、酸素が不足した嫌気性雰囲気下では、脱窒細菌は亜硝酸態窒素又は硝酸態窒素を利用した呼吸を行うので、亜硝酸態窒素や硝酸態窒素を窒素ガスに脱窒させることができる。この時、吸引用井戸38から汲み上げられた地下水の溶存酸素濃度が0.5mg/l以下に低下しない場合、汚染部位に残存する酸素に対して菌体由来の有機物が不足していると考えられるため、その時にメタノールや元素態硫黄の添加を行うようすればよい。また、脱窒細菌は、汚染部位に土着する脱窒細菌でもよいし、注入用井戸14を介して注入した脱窒細菌でも良い。

【0025】これにより、二次汚染を行うことなく汚染部位のTCEを除去することができる。第2の方法は、汚染部位が溶存酸素濃度1.5mg/l以下、更に好ましくは0.5mg/l以下の微好気性雰囲気下でTCEとアンモニア酸化細菌とを接触させる方法である。ここで、微好気性雰囲気下とは、1.5mg/l以下、更に好ましくは0.5mg/l以下の濃度で汚染部位10に酸素が存在する状態をいう。

【0026】第2の方法によれば、増殖基質であるアンモニアの存在下でアンモニア酸化細菌とTCEとが微妙気性雰囲気下で接触することにより、TCEを酸化分解する。一方、アンモニアは酸化されて亜酸化窒素や一酸化窒素となりガスの状態で汚染部位から大気中に放出される。更に、この時に、3価の鉄イオン又は2価の鉄イオンと鉄酸化細菌とのうちの少なくとも何れかを汚染部位10に注入すれば、アンモニアの酸化により生成されたヒドロキシルアミンは、3価の鉄イオンにより好気脱窒されて窒素ガスに変換される。これによりヒドロキシルアミンは窒素ガスとして汚染部位から大気中に放出される。第2の方法の場合にも、汚染部位が平均して3mg/l濃度のTCEに汚染された場合、TCE濃度を目標濃度である0.03mg/l以下まで低減することができる。

【0027】そして、第1の方法を採用するか第2の方法を採用するかは、汚染部位10の溶存酸素濃度がもともと1.5mg/l以下の場合には、汚染部位の溶存酸素濃度をそのまま利用できる第2の方法で行うことが適策である。また、汚染部位10の溶存酸素濃度が1.5~3mg/lの範囲の場合には、汚染部位10の溶存酸素濃度を上げる方が容易なので、第1の方法を採用することが適策である。

【0028】尚、本発明の実施の形態では、汚染部位がTCEで汚染された例で説明したが、これに限定されるものではなくジクロロエチレン等の有機塩素化合物に適用することができる。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の有機塩素化合物の除去方法によれば、トリクロロエチレン又はジクロロエチレン等の有機塩素系の汚染物質で汚染された

8 土壤又は地下水等の汚染部位にアンモニア酸化細菌を注入し、汚染物質とアンモニア酸化細菌とを接觸させるようにしたので、汚染物質を酸化分解することができる。

【0030】この酸化分解において、アンモニア酸化細菌と一緒に増殖基質であるアンモニア水溶液を汚染部位に注入すると汚染物質の酸化分解を促進することができる。また、アンモニア水溶液を注入することにより、生成される亜硝酸態窒素等のアンモニア酸化生成物も除去するようにしたので、汚染部位を二次汚染することもない。しかも、増殖基質として従来のように可燃性ガスや毒物を用いる必要がないので、安全上や衛生上の危惧もない。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の有機塩素化合物の除去方法を適用する装置を用いて土壤中から汚染物質を除去する説明図

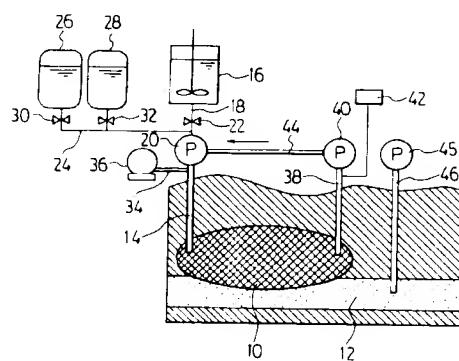
【図2】図2は、アンモニアの有無におけるアンモニア酸化細菌によるTCE分解効率、及び亜硝酸態窒素の生成量を説明する説明図

【符号の説明】

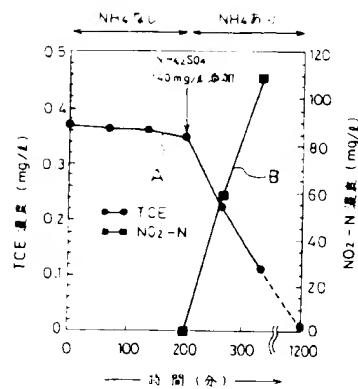
- 10…汚染部位
- 12…地下水脈
- 14…注入用井戸
- 16…培養槽
- 18…注入管
- 26…アンモニア貯留槽
- 28…メタノール貯留槽
- 36…コンプレッサ
- 38…吸引用井戸
- 42…DOモニタ

30

【図1】



[図2]



フロントページの続き

(72)発明者 小笠原 多佳子
東京都千代田区内神田1丁目1番14号 日
立プラント建設株式会社内